

# **1. INTRODUCCIÓN**



Entender las propiedades magnéticas de sistemas poliradicalarios en los que al menos dos centros poseen electrones desapareados es todo un reto para los químicos que se dedican al diseño de materiales magnéticos. En la actualidad, las aplicaciones de estos materiales son muy variadas y la ciencia del magnetismo se ha vuelto central en nuestra tecnología como medio ideal de almacenamiento de datos en cintas y discos magnéticos. También se empieza a aplicar en el campo de la medicina y al desarrollo de nuevos materiales superconductores de alta temperatura crítica.

Debido a la importancia de estos materiales, los químicos teóricos han intentado dar una explicación teórica al fenómeno del acoplamiento magnético en sistemas con centros paramagnéticos. Tradicionalmente han sido tres los modelos que se han utilizado como punto de partida para el estudio teórico del magnetismo: el modelo de Anderson, que ya en los años 50 propuso la primera interpretación teórica al comportamiento magnético de los materiales, y, ya en la década de los 70, los modelos de Hoffmann y de Kahn. Los tres modelos citados se desarrollaron partiendo únicamente de los electrones y los orbitales directamente implicados en el acoplamiento (descripción de valencia) y fueron fundamentales para la interpretación cualitativa de los resultados experimentales, partiendo del mecanismo de superintercambio para explicar el comportamiento antiferromagnético.

A pesar que la descripción de valencia acostumbra a reproducir las tendencias experimentales, no es suficiente para reproducir correctamente la magnitud del acoplamiento magnético. Por esta razón, los químicos teóricos han dedicado un gran esfuerzo a desarrollar nuevas aproximaciones teóricas que incluyan, a parte de los efectos de valencia, todos aquellos efectos que contribuyan de forma significativa a la descripción física del acoplamiento.

Entre estas aproximaciones, en los años 80, de Loth *et. al.* utilizaron la Teoría de Perturbaciones para realizar un análisis exhaustivo de las contribuciones físicas que contribuyen al acoplamiento magnético (por ejemplo, la polarización de espín, la transferencia de carga entre metal y ligandos, etc.) y demostraron que la inclusión de la correlación dinámica es crucial para reproducir el orden de magnitud del acoplamiento. Más tarde, partiendo de este trabajo, se desarrolló un método de Interacción de Configuraciones seleccionada donde se incluyeron las configuraciones responsables de los efectos físicos discutidos por de Loth *et. al.* en forma de cálculo variacional. El método, llamado DDCI (*Difference Dedicated Configuration Interaction*), ha sido ampliamente utilizado en nuestro grupo para el cálculo teórico de

diferencias de energía, tanto en sistemas birradicalarios orgánicos como en complejos inorgánicos de metales de transición.

En este trabajo se ha usado este método para el estudio teórico de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ , en una serie de sistemas binucleares de Cu(II) con un electrón desapareado por centro. El objetivo de esta tesis es analizar teóricamente, mediante el método DDCI, las diferentes contribuciones físicas al acoplamiento magnético y discutir su magnitud y su signo. Aunque parezca que las descripciones tradicionales de valencia queden invalidadas por no proporcionar resultados cuantitativos fiables, el segundo objetivo de este trabajo será utilizar la teoría de los Hamiltonianos efectivos para concentrar la información resultante de una función de onda correlacionada, como es la función DDCI, y volver al marco del espacio de valencia. Finalmente, se aplicará el método DDCI al estudio magnetoestructural de varios sistemas magnéticos para probar su fiabilidad.

En el capítulo 2 se hará un breve repaso del nexo entre los datos experimentales de susceptibilidad magnética y los resultados teóricos de la constante de acoplamiento magnético. También se presentará una descripción de los diferentes modelos teóricos que han intentado dar una interpretación al acoplamiento magnético.

En el capítulo 3 se introducirá el método que se ha utilizado en este trabajo para el cálculo teórico de la constante de acoplamiento magnético,  $J$ . También se describirán los diferentes tipos de orbitales moleculares que se han utilizado y los procedimientos para obtenerlos.

En el capítulo 4 se hará una extensa discusión sobre las diferentes aproximaciones teóricas que se utilizan normalmente en la obtención de orbitales magnéticos. Los orbitales discutidos serán los Hartree-Fock, los naturales y los resultantes de los cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad. Se ilustrará gráficamente y numéricamente la importancia de la deslocalización de los orbitales magnéticos. A continuación se hará un análisis exhaustivo de los efectos físicos que afectan al acoplamiento magnético mediante la teoría de perturbaciones y de cómo el método DDCI los tiene en cuenta. Se demostrará numéricamente la necesidad de incluir determinadas contribuciones de la correlación dinámica para obtener valores cuantitativos de calidad. Y finalmente se utilizará la teoría de los Hamiltonianos efectivos para ver cómo a partir de funciones de onda correlacionadas se puede volver otra vez al esquema inicial de valencia propuesto por los modelos de Anderson, Hoffmann y Kahn.

El capítulo 5 estará dedicado al cálculo teórico de  $J$  en dos series de compuestos moleculares, los complejos binucleares de Cu(II) con doble puente aziduro y con puente oxalato. Estudiaremos su dependencia magnetoestructural y también veremos las estrategias seguidas para la obtención de resultados cuantitativos de calidad.

Finalmente, el capítulo 6 recogerá las principales conclusiones de este trabajo.